

## PATTERN FORMING METHOD

**Publication number:** JP2084656 (A)

**Publication date:** 1990-03-26

**Inventor(s):** ENDO MASATAKA; SASAKO MASARU; UENO ATSUSHI; NOMURA NOBORU; MATSUOKA KOJI

**Applicant(s):** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

**Classification:**

- **international:** **G03F7/26; G03F7/30; H01L21/027; G03F7/26; G03F7/30; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/26; G03F7/30; H01L21/027**

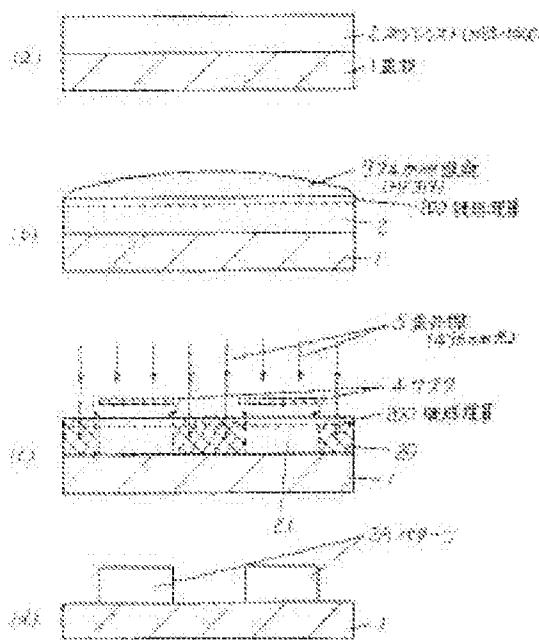
- **European:**

**Application number:** JP19880273424 19881028

**Priority number(s):** JP19880273424 19881028; JP19870273695 19871029

### Abstract of JP 2084656 (A)

**PURPOSE:**To form a fine resist pattern having a good shape by forming a resist, followed by treating the obtd. resist with an aqueous solution, and then exposing and developing the obtd. resist to form a resist pattern. **CONSTITUTION:**A positive resist 2 is formed on a semiconductor substrate 1, and the surface of the resist 2 is formed (patterned) in a state of meniscus. A layer 200 to be treated is formed on the surface of the resist 2 by processing the resist 2 as mentioned above, and the resist 2 is made hardly soluble in an alkali developer. Next, even if an UV light 5 is selectively exposed on the resist 2 through a mask 4, the unexposed part of the resist 21 does not dissolve at a following development step. Subsequently, the resist 2 is subjected to a paddle development with an alkali developer to remove the exposed part 20 of the resist, thereby forming a resist pattern 2A.; Thus, a prescribed fine resist pattern having the good shape is formed.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-84656

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月26日

G 03 F 7/26

5 1 2

7267-2H

7376-5F

7376-5F

H 01 L 21/30

3 6 1 U

F※

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全17頁)

⑮ 発明の名称 パターン形成方法

⑯ 特 願 昭63-273424

⑰ 出 願 昭63(1988)10月28日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)10月29日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-273695

㉑ 昭62(1987)11月11日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 昭62-284508

㉔ 昭63(1988)1月8日 ㉕ 日本(JP) ㉖ 特願 昭63-2870

㉗ 発 明 者	遠 藤 政 孝	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉘ 発 明 者	笹 子 勝	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉙ 発 明 者	上 野 厚	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉚ 発 明 者	野 村 登	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉛ 発 明 者	松 岡 晃 次	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉜ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
㉝ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝	外1名	

最終頁に続く

明 細 書

1、発明の名称

パターン形成方法

2、特許請求の範囲

(1) 基板上にレジストを形成し、前記レジストに水溶液処理を施して現像されにくい表面処理層を形成した後、前記レジストを選択的に露光し、現像して前記レジストを選択的に除去し、前記レジストのパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

(2) 基板上にレジストを形成後、前記レジストに水溶液処理を施して現像されにくい被処理層を形成した後、前記レジスト上に光退色する層を形成し、前記レジストを選択的に露光後、光退色する層を除去して、前記レジストを現像して前記レジストを選択的に除去して前記レジストのパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

(3) 基板上にレジストを形成し、前記レジストに水溶液処理を施して現像されにくい被処理層を

形成した後、前記レジストを選択的に露光し、水分の存在しない雰囲気中で前記レジストを全面露光を施し、現像により前記レジストを選択的に除去して前記レジストのパターンを形成するパターン形成方法。

(4) 基板上にレジストを形成し、水溶液処理を施して現像されにくい被処理層を形成した後、前記レジスト上に光退色する層を形成し、前記レジストを選択的に露光した後、水分の存在しない雰囲気下で全面露光を施し、現像により前記レジストを選択的に除去して前記レジストパターンを形成するパターン形成方法。

(5) 水溶液が水又はアルカリ性水溶液である特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のパターン形成方法。

(6) アルカリ性水溶液がテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液あるいはコリン水溶液であることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載のパターン形成方法。

(7) 水溶液処理が浸漬又はパドル又はスプレー

のいずれか又はそれらの混用により行われることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のパターン形成方法。

(9) 光退色する層がジアゾ化合物又はニトロ化合物又はステリルピリジン化合物を有していることを特徴とする特許請求の範囲第2項又は第4項に記載のパターン形成方法。

(9) 水分の存在しない雰囲気が真空又は窒素雰囲気であることを特徴とする特許請求の範囲第3項又は第4項に記載のパターン形成方法。

(10) 全面露光が紫外光又は遠紫外光によることを特徴とする特許請求の範囲第3項又は第4項に記載のパターン形成方法。

(11) 水溶液が界面活性剤を有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のパターン形成方法。

(12) 界面活性剤がフッ素又はエーテル結合又は-COOH基又は-SO<sub>3</sub>H基又はそれらの混合体を有していることを特徴とする特許請求の範囲第11項に記載のパターン形成方法。

ラフィにおいては、微細(たとえば0.5 μm～1.0 μm 付近)なパターンを形状良く得ることは、その光学的なパターン解像能力から考えて、困難であることが多い。

第8図を用いて、このような従来の技術についてのパターン形成方法を示す。基板1上にポジレジスト(MPS-1400; シプレ社)2を1.2 μm 厚となるように形成する。(第8図a)次に、g線(436nm)光4をマスク5を介して選択的に露光する。なお、このときの露光装置は縮小投影露光装置(レンズ開口数0.42; 日本光学社)であり、露光量は220 mJ/cm<sup>2</sup>であった(第8図b)。最後に、アルカリ現像液(MF319; シプレ社)により60秒間のパドル現像を行い、レジストの露光部20を除去しレジストパターン2Bを形成した(第8図c)。

発明が解決しようとする課題

ところが、パターン2Bは、0.6 μm のラインアンド・スペース・パターンではあったが、15%程度の膜減りと形状の悪い半円形状を特徴とす

(13) 水溶液処理後加熱することを特徴とする特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のパターン形成方法。

(14) 加熱を露光前に行うことを特徴とする特許請求の範囲第13項に記載のパターン形成方法。

(15) 加熱を露光後に行うことを特徴とする特許請求の範囲第13項に記載のパターン形成方法。

### 3、発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、半導体製造等のリソグラフィ工程におけるパターン形成方法に関する。

#### 従来の技術

半導体製造におけるリソグラフィ工程においては、微細で形状の良いレジストパターンを形成することが最も重要となる。

しかし、一般に現在用いられている紫外線〔g線(436nm)光, i線(365nm)光など〕やエキシマレーザ光〔ArF(193nm)光, KrF(248nm)光, XeCl(308nm)光など〕を用いたリソグ

る不良パターンであった。このような不良パターンは、マスクパターンが光学系の限界付近のパターン寸法であったために、未露光部でさるべきマスク直下の部分にまで第1図bに示すように光が回折し、露光されたことにより、その部分が現像されて除去されたことに起因すると考えられる。このような不良パターンは、後工程であるエッチングやイオン注入などの工程における寸法変動の原因となり、半導体素子製造の歩留まり低下の要因となることから危惧すべき問題であった。

また、電子線あるいは紫外線を用いたリソグラフィにおいてパターンを形状良く形成する試みとして、電子線レジストや紫外線レジスト上に有機溶媒(クロロベンゼン)処理を行った後、電子線照射や紫外線露光、現像を行う方法が提案されている(たとえば三谷他, 昭和62年度春期応用物理学会講演予稿集, P.414, 29a-N-4(1987))。ところが、この方法は、有機溶媒であるクロロベンゼンがレジストと混合や反応してレジストの感応性の劣化やパターン形成時のパターン変形を引

き起こす恐れが十分あり、又、クロロベンゼンの処理時間の制御がむずかしく、処理時間が短かすぎると効果がなく、又、長すぎると露光部のレジストが完全に不溶化して現像不能となるなどの不追現象が見られる。又、処理温度についても制御がむずかしく、リソグラフィの工程としては非常に制御がむずかしく安定して用いることはできない。又、基本的な問題として有機溶媒を用いるために、使用が安全衛生上好ましくなく工業的生産の上での問題点も存在する。

また、フォトリソグラフィ技術の1つとして、コントラストエンハンスリソグラフィ (CEL: Contrast Enhanced Lithography) が提案されている。たとえば、B.F.Griffing (ビーエフ グリフィン) et al, IEEE Electron Device Letter (アイイーイー エレクトロン デバイス レター), E D L, P.4 (1982)、これは、レジスト上に形成した色退色層が入射光の光強度の大きい即ち、コントラストの向上した光成分のみをレジスト中に伝えるために、コント

ラストの向上した形状の良いレジストパターンが得られるという技術である。

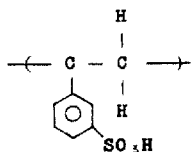
ところが、このようなCEL技術を用いた場合にもサブミクロン以下、特に、 $0.5\mu\text{m}$  程度のパターンの場合は、入射光のコントラストの向上が顕著ではなくなり、パターン形状は良好とは言えなくなる。

第9図を用いて、従来のパターン形成方法について、水溶性のCEL材料 (たとえば、M.Sasago et al, Proc. SPIE, 631, P.321 (1986)) を用いた場合について説明する。

基板1上にポジレジスト (MPS1400: シブレイ社) 2を $1.2\mu\text{m}$  厚となるように形成する。(第9図a) 次に、以下の組成より成る水溶性CEL材料6を $0.16\mu\text{m}$  厚となるように塗布する。

(以下 余白)

4, 4-ジメチルアミノナフタレンジアゾニウム塩化亜鉛塩 2.0g  
ポリスチレンスルホン酸 (分子量4万) 8.0g



純水

48.0g

なお、この材料層6の $436\text{nm}$ における露光前後の透過率の比の対数を膜厚で除したコントラスト効果の係数 $A$ は1.2であった。(第9図b) 次に $g$ 線( $436\text{nm}$ )光4をマスク5を介して選択的に露光する。なお、このときの露光は縮小投影露光装置(レンズ開口数0.42: 日本光学社)で行い、露光量は $240\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。(第9図c)

最後に、アルカリ現像液(シブレイ社MF319)により60秒間のパドル現像を行い、水溶性CEL層6とレジスト2の露光部20を除去して、レジ

ストパターン2B'を形成した。(第9図d) 得られたパターン2B'は $0.5\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンではあったが、光の回折現象により未露光部であるべき部分まで光が回り込んで現像されたために、10%程度の膜減りを生じ、又、アスペクト比は65%という不良パターンであった。このような第2図dに示される形状の悪い不良パターンは、後工程であるエッチングやイオン注入などの工程における寸法変動の原因となるために、半導体素子製造の歩留まり低下につながり危惧すべき問題であった。

なお、CEL材料として市販品の非水溶性であるCEM420(ナガセ産業)( $A=1.2$ )を用いた場合も同様の結果であった。

本発明は、従来のパターン形成方法におけるパターン形状の劣化を容易に工業的にも有利な方法で解決することを目的とする。

そして、本発明は、レジスト膜を形成後、レジスト膜表面にシンプルな処理を施すことで、微細で形状の良いレジストパターンを形成することを

目的とする。

また、本発明は、コントラストエンハンス材料を用いた方法においても、微細で形状の良いレジストパターンを形成することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

本発明は、レジスト形成後、レジストに水溶液処理を施した後、レジストに露光・現像を行ってレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法である。

本発明のパターン形成方法は、基板上にレジストを形成し、前記レジストに水溶液処理を施して現像されにくい表面処理層を形成した後、前記レジストを選択的に露光し、現像して前記レジストを選択的に除去し、前記レジストのパターンを形成する方法であり、また、基板上にレジストを形成後、前記レジストに水溶液処理を施して現像されにくい被処理層を形成した後、前記レジスト上に光退色する層を形成し、前記レジストを選択的に露光後、光退色する層を除去して、前記レジストを現像して前記レジストを選択的に除去して前

簡易的に得られる。

この方法は、光退色性化合物の層や遠紫外線照射などのレジストのコントラストを向上させる方法とも非常に良く適合し、より大きな効果を発揮する。又、水溶液中に、界面活性剤を有していても良く、又、水溶液処理後に加熱を加えても良い。これらの材料・処理は、レジストの未露光部・露光部の現像液に対する溶解速度の差をより増大させ、コントラストを向上させる。

このように、本発明によれば、レジストの未露光部、露光部の現像液に対する溶解速度の差が増大し、形状の良いレジストパターンが容易に得られる。

#### 実施例

本発明における水溶液処理によりレジスト上部が、アルカリ現像液に溶けにくくなり、すぐれたレジストパターンが形成できることを、本発明者らは見出した。この現象は、露光・現像時に、露光部の現像速度と未露光部の現像速度の差が大きくなることにつながった。即ち、本発明に係る水

記レジストのパターンを形成する方法である。さらに、本発明は基板上にレジストを形成し、前記レジストに水溶液処理を施して現像されにくい被処理層を形成した後、前記レジストを選択的に露光し、水分の存在しない雰囲気中で前記レジストを全面露光を施し、現像により前記レジストを選択的に除去して前記レジストのパターンを形成する方法あるいは、基板上にレジストを形成し、水溶液処理を施して現像されにくい被処理層を形成した後、前記レジスト上に光退色する層を形成し、前記レジストを選択的に露光した後、水分の存在しない雰囲気下で全面露光を施し、現像により前記レジストを選択的に除去して前記レジストのパターンを形成するパターン形成方法である。

#### 作用

本発明は、レジスト形成後に水溶液処理を行い、露光・現像によりパターンを形成する方法である。この方法により、レジストの未露光部・露光部の現像液に対する溶解速度の差が増大し、コントラストの向上した形状の良い微細パターンが非常に

溶液処理により、露光部の現像速度はこのような処理をしない場合とほとんど変化がなかった。しかるに、マスクにより本来遮光されるべき未露光部は、未露光部のレジストに入射する弱い回折光にて露光されても、前述の現像液に溶けにくい上部層が形成されているため、現像液に溶けにくくなる。したがって、本来現像除去されてはならない部分が現像除去される不都合が生じず、結局全く光の回折が無視できるようになり、本来除去されてはならない部分は著しく現像速度が減少し、かつ、形状の良いレジストパターンが形成された。

このような露光・未露光部の現像速度の差の増大は、レジストパターンのコントラストの増大そのものとなることは明らかであった。なお、前述のレジスト上部がアルカリ現像液よりなる水溶液に溶けにくくなることは、レジスト上部が水溶液により疎水性となったり、又は、非感光性となることによると思われる。即ち、たとえば、ジアゾナフトキノン化合物とノボラック樹脂から成る通常のポジ型レジストにおいては、水溶液処理によ

り、レジスト上部の分子量が增大したり（ジアゾナフトキノン化合物とノボラック樹脂の結合やノボラック樹脂間の結合など）、ノボラック樹脂のOH基がジアゾナフトキノン化合物にブロックされたり、又は、ジアゾナフトキノン化合物の感光基であるN<sub>2</sub>基が—N=N—となって樹脂と結合したりするものと考察できる。

ここで、水溶液処理によりレジスト上部に分子量の増大や架橋などが行われる効果により、有機溶媒による現像に対しても前述の如き、露光・未露光部の溶解速度差が大となり、パターンコントラストが向上する。

又、このような表面処理法は、コントラストエンハンス材料の使用や水分の存在しない雰囲気下での全面露光などのパターンのコントラストを向上させる方法とともに用いることにより、そのパターン形成に関する良好な効果は一層大となる。もちろん、コントラストエンハンス材料と水分の存在しない雰囲気下での全面露光を同時に表面処理法とともに用いても良く、より効果が大きく

したままにした。3はアルカリ水溶液を示す（第1図b）。

この処理により、レジスト2表面に被処理層200が形成され、この層200は前述した作用が生じアルカリ現像液に溶解しにくいものとなる。次に、紫外光であるg線（436nm）光5をマスク4を介して選択的に露光する。なお、このときの露光装置は縮小投影露光装置（レンズ開口数0.42；日本光学社製）であり、露光量は250mJ/cm<sup>2</sup>であった。このとき第3図cのごとく紫外光5の一部がマスクの端部から回り込んでマスクの遮へい部が露光されても、ここにはアルカリ現像液に溶解しにくい被処理層200が形成されており、次の現像工程で未露光部のレジスト21は溶解しない。こうしたのち、アルカリ現像液であるMF-319により60秒間のパドル現像を行い露光部20を除去してレジストパターン2Aを形成した（第1図d）。得られたパターン2Aは図に示されるところで膜減りの全くないアスペクト比89°の急峻な0.6μmのライン・アンド・スペース

なる。又、表面処理法に用いる水溶液として界面活性剤を含んでも良く、これによれば、レジスト未露光部における光回折によるパターン劣化を抑制する効果が一層大きくなり良好な結果が得られる。又、水溶液処理後の加熱もやはり、光回折によるパターン劣化を防止する効果があり、非常に有効である。

本発明の方法により、リソグラフィ工程においてレジストパターンを良好な形状で寸法どおりに高精度に容易に形成することができ、超微細な半導体素子の製造に好適である。

以下、具体的な実施例を述べる。

#### （その1）

第1図に示すように、半導体基板1上にジアゾナフトキノン化合物とノボラック樹脂からなる通常のポジレジスト（MPS-1400；シブレイ社）2を1.2μm厚となるように形成する（第1図a）。次に、アルカリ水溶液であるMF-319（シブレイ社）をパドル法により上記レジスト2上にメニスカス状に盛り上げ、60秒間静止

ースパターンであった。

なお、本実施例においては水溶液処理を、レジストの現像液と同一としたが、もちろん他の異なるアルカリ水溶液、アルカリ現像液や他の水溶液（酸性水溶液、中性水溶液）を用いても良い。

水溶液の処理温度については任意であり特に制限なく、パターン形成時の温度（たとえば15〜25℃付近）などで行って全く問題ないことを確認した。

なお、この実施例からも明らかなように、本発明に係る水溶液処理は、通常の工程で使用する現像液をそのまま使用することも可能であり、半導体製造の量産に使用する際に非常に工程的に簡易となり工業的価値が高い。

この点においても、従来の有機溶媒処理に比べてスループットや工程簡略化の点で非常に有利である。

#### （その2）

レジストとして遠紫外線レジストであるMP2400（シブレイ社）、水溶液処理として

2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液20秒浸漬、露光としてレンズ開口数0.35のKrFエキシマレーザステップにより130mJ/cm<sup>2</sup>、現像として20%MP2401アルカリ現像液(シブレイ社)により60秒パドルという条件により、実施例その1と同様の工程を行うことにより、膜減りの全くないアスペクト比8.9°の急峻な0.35μmのライン・アンド・スペースパターンを得た。

以上のように、本発明で形成できる形状のくずれていない良好なレジストパターンを形成すると、このパターンは半導体基板1あるいは基板1上に形成されている被エッチング物をエッチングするに際して所望の正確なエッチング工程を行うことができる。すなわち本発明を用いて正確なレジストパターンを形成することにより、高精度のエッチングが可能となり、微細な半導体装置の製造に極めて好都合となる。

さらに、本発明に関する方法について考察する。

水溶液については、アルカリ性水溶液による場

合に効果大きい、水やその他のものでも同様の性能を発揮できる。特にアルカリ性水溶液はテトラメチルヒドロオキシドアンモニウム水溶液あるいはコリン水溶液などがあげられる。水溶液の処理は、浸漬、パドル、スプレーなどの方法又は、これらの混用で行うことができるが、これらに限定されるものではなくレジスト上部と触れるならばどのような方法でも良い。

本発明に係るレジストは、アルカリ現像可能なポジ型、又は、ネガ型レジストが望ましいが、特に制限なく用いられる。現像に関してもアルカリ現像が一般的であるが、用いるレジストにより異なって良い。

露光は、紫外線やエキシマレーザ光である場合が多いが、電子線やX線でも良い。電子線やX線による場合には、電子の散乱によるパターン劣化を現像液に溶けにくいレジスト上部層により防止でき、良好なパターンが得られることになる。

また本発明で得られるパターンは、水溶液処理によるレジスト上部の溶けにくくなる層の働きに

なお、本発明に係る水溶液の処理温度については任意であり、その温度による発明の効果に相違はなかった。

又、本発明は水溶液を用いることからリソグラフィの安全、衛生上全く問題なく、又、水溶液であるゆえに取り扱いが容易であり、本発明を量産工程に導入する際の簡易化につながり、又、工程の管理が容易となり、素子製造の歩留まり向上にもつながる。

又、本発明は水溶液処理を用いているために、その処理の際にレジストと混合や反応してレジストの性能が変化するような現象は全く見られなかった。

なお、本発明は、以上示した実施例中に述べたレジスト以外に、たとえば、ジアゾナフトキノン化合物を用いたポジレジスト(OFPR-800, OFPR-6000, OFPR-8900(以上東京応化社), HPR-204, HPR-1182(以上富士ハント社), AZ5214(ヘキスト社)MP2400-17, 染料入りレジストであ

より、その後の工程である熱処理に対しても耐熱性が向上し、通常の方法によるパターンに比べて20℃以上の耐熱性向上(熱軟化点が約140℃以上)が認められた。

また、水溶液処理時間は特に制限はなく、反応は瞬時に生じるため、たとえば10分以下の処理時間で十分な場合が多い。もちろん、これ以上の処理時間となっても、レジスト露光部が不溶化して全く現像液に溶解不能となる現像は認められなかった。すなわち、水溶液処理によりレジスト上部が現像液に溶けにくくなる働きは、従来の有機溶媒による処理によるレジスト不溶化現象とは、反応を異とすることがわかった。本発明の水溶液処理は、処理時間を大としてもそのレジスト上部と水溶液との反応がある一定の時間以後は、ほとんど進行しないためであると考えられる。従来の有機溶媒による処理ではその処理時間の増大とともに現像液に対するレジストの不溶化が進行していくものと考えられる。したがって、本発明においては処理時間も任意に設定できる。

るMP1400-D2(以上シブレイ社)など)やアジド化合物を用いたネガレジスト(RU-1100N, RD-2000N(以上日立化成), NNR747(ナガセ社)など)や主鎖切断型ポジ型レジスト(PMGI(シブレイ社), PMIPM, PMMA(以上東京応化社)など)や重合型ネガ型レジスト(CMS, SNR(以上東ソー㈱), PMGA(東京応化)など)などのいずれの場合を用いても本実施例と同様の良好な結果が得られる。もちろん、これらに限定されるものではない。そして、本発明は半導体装置以外の製造にも適用できることはいうまでもない。

#### (その3)

第2図に示すように、半導体等の基板1上にポジレジスト(MPS1400:シブレイ社)2を1.2 $\mu\text{m}$ 厚となるように形成する。(第2図a)次に、アルカリ水溶液であるMF-319(シブレイ社)をバドル法により上記レジスト2上にメニスカス状に盛り上げ、60秒間静止したままにした。3はアルカリ水溶液を示す。(第2図b)

成した。(第2図c)得られたパターン2Aは、図に示されるごとく膜減りの全くないアスペクト比8.9°の急峻な0.5 $\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンであった。

なお、本実施例においては水溶液処理を、レジストの現像液と同一としたが、もちろん他の異なるアルカリ水溶液、アルカリ現像液や他の水溶液(酸性水溶液、中性水溶液)を用いても良い。

水溶液の処理温度については任意であり特に制限なく、パターン形成時の温度(たとえば15~25°付近)などで行って全く問題ないことを確認した。

なお、この実施例からも明らかなように、本発明に係る水溶液処理は、通常の工程で使用する現像液をそのまま使用することも可能であり、半導体製造の量産に使用する際に非常に工程的に簡易となり工業的価値が高い。

この点においても、従来の有機溶媒処理に比べてスループットや工程簡略化の点で非常に有利である。

この処理により表面に被処理層200が形成される。次に以下の組成より成る本発明に係る光退色する層である水溶性CEL材料の層6を0.15 $\mu\text{m}$ 厚になるように塗布する。

4,4'-ジメチルアミノナフタレンジアゾニウム塩化亜鉛塩	2.0g
ポリスチレンスルホン酸	8.0g
純水	48.0g

この水溶性CEL材料の層6の436nmにおけるコントラストエンハンスの係数Aは12.0であった。(第2図c)

この後、g線(436nm)光4をマスク5を介して選択的にレジスト2を露光する。なお、このときの露光は縮小投影露光装置(レンズ開口数0.42:日本光学社)により行い、露光量は260mJ/cm<sup>2</sup>であった。(第2図d)最後に、アルカリ現像液(シブレイ社MF319)により60秒間のバドル現像を行い、前記水溶性CEL層6を除去し、さらにレジストの露光部20を除去し、未露光部21よりなるレジストパターン2Aを形

#### (その4)

半導体等の基板1上にポジレジスト(MPS1400:シブレイ社)2を1.2 $\mu\text{m}$ 厚となるように形成する。(第3図a)次に、アルカリ水溶液(2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液)7中に浸漬法により25秒間上記基板を浸漬し被処理層200を形成した。

(第3図b)次に、BC5(ナガセ産業)の層8を0.12 $\mu\text{m}$ 厚で形成した後、CEM420(ナガセ産業)の層9を0.7 $\mu\text{m}$ 厚で形成した。CEM420の436nmにおけるA値は12.0である。

(第3図c)この後、g線(436nm)光4をマスク5を介して選択的にレジスト2を露光する。このときの露光は縮小投影露光装置(レンズ開口数0.42:日本光学社)により行い、露光量は400mJ/cm<sup>2</sup>であった。(第3図d)SA15(ナガセ産業)60秒バドルにより、前記CEM420の層9を除去し、アルカリ現像液(シブレイ社MF319)により60秒のバドル現像を行い、前記BC5の層8を除去し、さらにレジスト

の露光部20を除去し、レジストパターン2Aを形成した。(第5図e)得られたパターン2Cは、膜減りの全くないアスペクト比89°の急峻な0.5μmライン・アンド・スペースパターンであった。

(その5)

半導体等の基板1上に遠紫外線ポジレジスト(MP2400:シブレイ社)10を1.2μm厚となるように形成する。(第4図a)次に、アルカリ水溶液であるMP2401(シブレイ社)を1:10の比で水と希釈した水溶液11をスプレイにて5秒間前記レジスト10に吹きつけて被処理層200を形成した。(第4図b)次に、中間層としてブルラン(林原生物化学研究所:分子量3.9万)10%水溶液の層12を0.15μm厚となるように形成し、以下の組成より成る本発明に係る光退色する層13を0.25μm厚になるように塗布した。

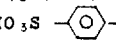
(以下余白)

ターン10Aは、膜減りのないアスペクト比88°の0.3μmのライン・アンド・スペースパターンであった。

(その6)

レジストとしてMP2400(1.2μm厚)、水溶液処理として2%コリン水溶液15秒浸漬、光退色する層として以下の組成の層(0.2μm厚248.4nmにおけるλ値11.0)、露光としてレンズ開口数0.36のKrFエキシマレーザステッパにより390mJ/cm<sup>2</sup>、現像として20%MP2401アルカリ水溶液により60秒パドルという条件により実施例その3と同様の実験を行い、アスペクト比89°の膜減りの全くない0.375μmのライン・アンド・スペースパターンを得た。

本発明に用いる光退色する層の組成

HO <sub>3</sub> S—  —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —C(=O)—C(=O)—C(=O)—CH <sub>3</sub>	
	2.0g
ポリビニルピロリドン (分子量25万)	7.0g
純水	38.0g

5-ジアゾメルドラム酸	2.3g
バラ・クレゾールノボラック樹脂 (分子量6000)	2.3g
ジエチレングリコール	15.4g
ジメチルエーテル	

なお、この光退色する層13の248.4nmにおけるコントラストエンハンスの係数λは10.0であった。ここで、中間層12は主としてレジスト10と光退色する層13の混合を防ぐ働きをしている。(第4図c)

この後、KrFエキシマレーザ(248.4nm)光14をマスク4を介して選択的にレジスト10を露光する。なお、このときの露光はKrF縮小投影露光装置(レンズ開口数0.36)により行い、露光量は280mJ/cm<sup>2</sup>であった。(第3図d)最後に、アルカリ現像液(20%MP2401)により60秒間のパドル現像を行い、前記中間層12と光退色する層13を除去して、さらにレジスト10の露光部10Aを除去してレジストパターン10Aを形成した。(第4図e)得られたパ

以上のように、本発明の方法にて、形状くずれがなくコントラストの向上した良好なレジストパターンを形成することにより、このレジストパターンをマスクとして基板1あるいは基板1上に形成されている被エッチング物に対して、所望の正確なエッチングを行うことが可能となる。したがって、半導体装置等の製造における高精度な微細加工に大きく寄与する。

水溶液については、アルカリ性水溶液による場合に効果大きい、水やその他のものでも同様の性能を発揮できる。特に、アルカリ性水溶液は、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液あるいはコリン水溶液などがあげられる。

水溶液の処理は、浸漬、パドル、スプレイなどの方法又は、これらの混用で行うことができるが、これらに限定されるものではなくレジスト表面と触れるならばどのような方法でも良い。

本発明に係るレジストは、アルカリ現像可能なポジ型又はネガ型レジストが望ましいが、特に制限なく用いられる。現像に関してもアルカリ現像

が一般的であるが、用いるレジストにより異って良い。

なお本発明で得られるパターンは、水溶液処理によるレジスト表面の溶けにくくなる層の働きにより、その後の工程である熱処理に対しても耐熱性が向上し、通常の方法によるパターンに比べて20℃以上の耐熱性が向上（熱軟化点が約140℃以上）が認められた。

更に、本発明に係る水溶液処理時間は瞬時に反応が起こるために特に制限はない。たとえば10分以下の処理時間で十分な場合が多い。もちろんこれ以上の処理時間となっても、レジスト露光部が不溶化して全く現像液に溶解不能となる現象は認められなかった。すなわち、水溶液によるレジスト表面が現像液に溶けにくくなる働きは従来のたとえば有機溶媒による処理によるレジスト表面不溶化現象とは、反応を異とすることがわかった。（従来の有機溶媒による処理ではその処理時間の増大とともに現像液に対する不溶層が増大していくものと考えられる。）本発明の水溶液処理はそ

の処理時間を大としても極めて表面のうすい部分のみが溶けにくくなるのみであり、処理時間の増大によりレジスト内部まで現像液に不溶化が進行しているのではないと考えられる。

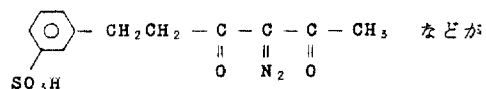
なお、本発明に係る水溶液の処理温度については任意であり、その温度による発明の効果に相違はなかった。

又、本発明は水溶液を用いることからリソグラフィの安全、衛生上全く問題なく、又、水溶液であるゆえに取り扱いが容易であり、本発明を工程に導入する際の簡易化につながり、又、工程の管理が容易となり、素子製造の歩留まり向上にもつながり、重産の点でも好都合となる。

又、本発明は水溶液処理を用いているために、その処理の際にレジストと混合や反応してレジストの性能が変化するような現象は全く見られなかった。

なお、本発明に係る光退色する層としては、露光光に対するA値を大（たとえば4以上）とするものであればいずれでも良い。たとえば、光退色

する層がジアゾ化合物やニトロ化合物やステリルビリジン化合物やこれらの混合物を含んでいれば良い。g線（436nm）光に適したものとしては、4,4'-ジメチルアミノベンゼンジアゾニウム塩、i線（365nm）光に適したものとしては、4-モルフォリノベンゼンジアゾニウム塩、KrFエキシマレーザ（248.4nm）光に適したものとしては、5-ジアゾメルドラム酸



具体的な化合物としての例であるが、これらは一例であり、本発明はこれらに限定されることはない。

また、本発明は、以上示した実施例中に述べたレジスト以外に、たとえば、ジアゾナフトキノ化合物を用いたポジレジスト（OFPR-800, OFPR-5000, OFPR-8900（以上東京応化社）、HPR-204, HPR-1182（以上富士ハント社）、AZ5214（ヘキスト

社）MP2400-17, 染料入りレジストであるMP1400-D2（以上シブレイ社）など）やアジド化合物を用いたネガレジスト（RU-1100N, RD-2000N（以上日立化成）、NNR747（ナガセ社）など）や主鎖切断型ポジ型レジスト（PMGI（シブレイ社）など）などのいずれの場合を用いても本発明の実施例と同様の良好な結果が得られる。もちろん、これらに限定されるものではない。そして、本発明は半導体装置以外の製造にも適用できることはいうまでもない。

本発明のように、露光・未露光部の現像速度の差の増大は、レジストパターンのコントラストの増大そのものとなることは明らかであり、このようなレジスト側からのコントラスト向上効果が、CEL（光退色する層）による入射光のコントラスト向上効果と相乗して、微細で形状の整った高コントラストレジストパターンが得られることがわかった。もちろん、CELのみでは、パターンの形状が良くならないことは従来例の通りである。

## (その7)

第7図を用いて本発明のパターン形成方法の一実施例の工程を説明する。半導体等の基板1上にポジレジスト(MPS-1400; シブレイ社)2を1.2 $\mu\text{m}$ 厚に形成する(第5図a)。つぎにアルカリ規定度0.24Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液15を60秒間パドルにて液盛りして被処理層200を形成した(第5図b)。次にg線(436nm)光4をマスク5を介して露光する。なお、このときの露光装置は縮小投影露光装置(レンズ開口数0.42; 日本光学社)であり、露光量は300 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった(第5図c)。つぎに、Xeランプより発せられた遠紫外線(254nmにおいて10 $\text{mW}/\text{cm}^2$ )を5秒間、水分の存在しない窒素雰囲気下で遠紫外線16を照射した(第5図d)。最後にアルカリ現像液(MF-319; シブレイ社)により60秒間のパドル現像を行い、g線光5の露光部20を除去しレジスト2のパターン2Aを形成した(第5図e)。得られたパターン2Aは膜べり

など)が一般に挙げられるがこれに限定されることはない。水溶液処理方法としては、浸漬、パドル、スプレイ又はこれらの混用などが挙げられる。

全面露光は紫外線、遠紫外線いずれでも良いが、レジスト中の感光体が光によりカルボン酸を生成してアルカリ現像液に溶解することを防ぐために、真空や窒素雰囲気下で行うことが望ましい。

## (その8)

第8図を用いて本発明のパターン形成方法の一実施例の工程を説明する。半導体等の基板1上にポジレジスト(MPS-1400; シブレイ社)2を1.2 $\mu\text{m}$ 厚に形成する(第6図(a))。つぎに、アルカリ規定度0.24Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液15を60秒間パドルにて液盛りして被処理層200を形成した(第6図(b))。次に、4-ジメチルアミノナフタレンジアゾニウム塩化亜鉛塩：ポリスチレンスルホン酸：水=1：7：15の比より成る光退色性材料を塗布し、0.15 $\mu\text{m}$ の光退色層17を得た(第6図(c))。

の全くないアスペクト比89°の良好な0.6 $\mu\text{m}$ ライン・アンド・スペースパターンであった。このような良好な膜べりのないパターンは、前述のごとく水溶液処理と全面露光といういずれもレジスト表面付近を不溶化させて回折光によるパターンくずれを防止することができたことに起因すると考えられる。

このように本発明のパターン形成方法において水溶液処理と水分の存在しない雰囲気下での全面露光はいずれも、レジストの表面付近のアルカリ溶解速度を減少させ不溶化させるものであり、これら2種の相乗作用により、回折して未露光部に入射した光による現像時の膜減りはその不溶化作用により著しく低減されることになる。

これらの露光部不溶化作用の機構としては、いずれも、レジスト中の樹脂同志又は樹脂と感光体との重合などによる分子量の増加や、又は、樹脂中のOH基の減少などが考えられる。

なお、水溶液としてはアルカリ水溶液(テトラメチルアンモニウムヒドロキシドやコリン水溶液

次にg線光5をマスク4を介して露光した。なお、このときの露光装置は縮小投影露光装置(レンズ開口数0.42; 日本光学社)であり露光量は330 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった(第6図(d))。つぎにXeランプより発せられた遠紫外線16(254nmにおいて10 $\text{mW}/\text{cm}^2$ )を5秒間水分の存在しない窒素雰囲気下で照射した(第6図(e))。最後にアルカリ現像液(MF-319; シブレイ社)により60秒間のパドル現像を行い光退色層17および光5の露光部のレジスト20を除去し、レジストパターン2Aを得た(第6図(f))。得られたパターン2Aは膜減りの全くないアスペクト比89°の良好な0.6 $\mu\text{m}$ ライン・アンド・スペースパターンであった。

なお、この工程において、光退色層を全面露光前に除去(水洗除去)した場合も同様の良好な結果が得られた。なお、本実施例の如き良好なパターンは前述のごとく、前述した表面不溶層とコントラストの向上した光による両方の効果によるものであり、レジスト側と入射光側の両方を改良し

た効果が相乗してあらわれたものと考えられる。

このように本発明のパターン形成方法において水溶液処理と水分の存在しない雰囲気下での全面露光はいずれも、レジスト露光部の表面付近のアルカリ溶解速度を減少させ不溶化させるものであり、又、光退色性の層によれば光強度の弱い回折した光は未露光部に入射させることを低減させるものである。これら3種の相互作用によれば、回折して未露光部に入射する光は少なくなり、又、入射した光も前者2種の働きにより、現像時に露光部が不溶化されるので膜減りを起こすことは皆無となる。

前者2種の露光部不溶化作用の機構としては、いずれも、レジスト中の樹脂同志又は樹脂と感光体との重合などによる分子量の増加や、又は、樹脂中のOH基の減少などが考えられる。

光退色性の層による光強度の弱い光の吸収は、ジアゾ化合物、ニトロ化合物、スチリルビリジン化合物などを含む層により行われ、光強度の強い光のみがこれらの層を退色させてレジストに入

射する。なお、このときの露光装置は縮小投影露光装置（レンズ開口数0.42；日本光学社）であり露光量は250 mJ/cm<sup>2</sup>であった。最後に、アルカリ現像液（MF-319；シブレイ社）により80秒間のパドル現像を行い、レジストの露光部を除去し、レジストパターンを形成した。得られたパターンは膜減りの全くないアスペクト比89°の良好なライン・アンド・スペースパターンであった。このような膜べりのない良好なパターンは表面の回折光を不溶化層が阻止したことに起因するものであり、従来の方法により生じていたパターンの光回折による膜べりやくずれは著しく低減されたことになる。

このように、本発明のパターン形成方法において界面活性剤を有した水溶液は、レジスト露光部の表面付近のアルカリ溶解速度を減少させ不溶化させるものであり、これにより、回折して未露光部に入射した光による現像時の膜減りはその不溶化作用により著しく低減されることになる。

このような不溶化作用の機構としては、レジ

スト、つまり、回折の少ないコントラストの向上した光が入射することになる。

なお、水溶液としてはアルカリ水溶液（テトラメチルアンモニウムヒドロキシドやコリン水溶液など）が一般に挙げられるがこれに限定されることはない。

水溶液処理としては、浸漬、パドル、スプレイ又はこれらの混用が挙げられる。

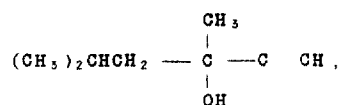
全面露光は紫外線、遠紫外線いずれでも良いが、レジスト中の感光体が光によりカルボン酸を生じてアルカリ現像液に溶解することを防ぐために、真空や窒素雰囲気下で行うことが望ましい。

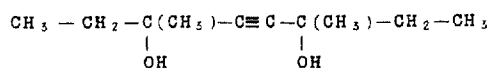
（その9）

半導体等の基板上にポジレジスト（MPS-1400；シブレイ社）2を1.2 μm厚に形成する。つぎに500 ppmのCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Hなる界面活性剤を有した0.24規定のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液を80秒間パドルにて液盛りした。次に、g線（436nm）光をマスクを介して露光

した。なお、このときの露光装置は縮小投影露光装置（レンズ開口数0.42；日本光学社）であり露光量は250 mJ/cm<sup>2</sup>であった。最後に、アルカリ現像液（MF-319；シブレイ社）により80秒間のパドル現像を行い、レジストの露光部を除去し、レジストパターンを形成した。得られたパターンは膜減りの全くないアスペクト比89°の良好なライン・アンド・スペースパターンであった。このような膜べりのない良好なパターンは表面の回折光を不溶化層が阻止したことに起因するものであり、従来の方法により生じていたパターンの光回折による膜べりやくずれは著しく低減されたことになる。

界面活性剤はフッ素を含有したものや、エーテル結合、COOH基、SO<sub>3</sub>H基を有したものが一般的であるが、もちろんこれらに限定されることはない。界面活性剤としては、たとえば、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>H、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>H、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CON(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>H、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COONH<sub>4</sub>、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COOH、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>H、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COON(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、





などが挙げられる。

本発明に係る水溶液としては、例えば、アルカリ水溶液としてはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどの水溶液が挙げられるが、これらに限定されることはない。

水溶液処理としては、浸漬、パドル、スプレー又はこれらの混用が挙げられる。

(その10)

本発明のパターン形成方法について第9図を用いて説明する。

半導体等の基板1上に感光性樹脂18であるTSMR8900を1.2 $\mu\text{m}$ 形成し(第7図(a))、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(0.24N)15により60秒間処理を行い被処理層200を形成した(第7図(b))、100℃90秒の加熱19を行う(第7図(c))。マスク4を介して所望のパターン露光5を8線ステップ(NA0.42)により行い(第7図(d))、NMD-3に

溶性が大きくなる(たとえばインデンカルボン酸の生成)ために、現像液に対する溶解速度は不変である。

このように、本発明の方法によれば露光部・未露光部の溶解速度差が増大することになり高アスペクト比のパターンが形成できる。

なお、本発明によれば、水溶液処理による感光性樹脂の不溶化が熱により、感光性樹脂内部まで浸透・拡散したものと考えられる。

本発明に係る水溶液は何れでも良く、たとえばテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシドの如き有機アミンの水溶液や又はコリン水溶液、ジエタノールアミン等のアルカリ水溶液や他の中性・酸性水溶液が挙げられる。アルカリ水溶液中に界面活性剤等の添加剤が含まれていても良い。

加熱については、感光性樹脂の感度を著しく低下させないように、130℃以下程度が望ましい。もちろんこの温度範囲に限らない。

なお、加熱については、水溶液処理後であれば

より60秒間の現像を行い露光部180を除去し、パターン18Aを形成した(第7図(e))。得られたレジストパターン18Aは膜べりのないアスペクト比88°の0.5 $\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンであった。

なお、本実施例において、感光性樹脂を形成する際に基板上に塗布後加熱を行わなくとも同様の良好な結果が得られる。

このように、本発明は従来技術の課題を克服するために、水溶液処理と加熱を行った後パターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供するものである。

本発明のパターン形成方法によれば、水溶液処理による感光性樹脂のアルカリ現像不溶化作用が加熱により、より増長される。この作用により、未露光部の感光性樹脂がよりアルカリ現像液に溶けにくくなるために、回折光によるパターンのコントラスト低下を防ぐことになり、パターン形状は向上することになる。一方、露光部の感光性樹脂はその感光体の光分解による働きでアルカリ可

いつ行っても良く、露光前又は後又は前後両方ともいずれでも良く、その加熱による効果を十分発揮する。

なお、このような加熱は、水溶液処理の他に、前記光退色性化合物の層や遠紫外線照射とも組み合わせ使用できることはもちろんであり、一層のパターン形状向上等の効果が得られる。

発明の効果

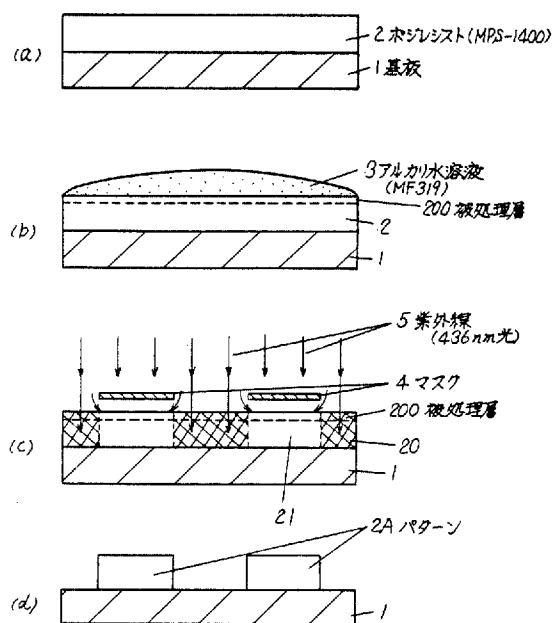
以上のように、本発明によれば、レジストの未露光部、露光部の現像液に対する溶解速度の差が増大し、形状の良い所望の微細レジストパターンを形成することができ、高密度半導体集積回路等の製造に大きく寄与するものである。

#### 4、図面の簡単な説明

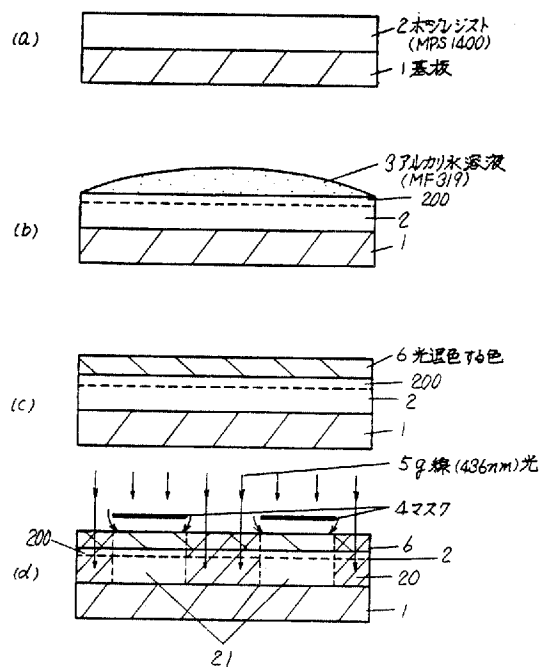
第1図～第7図はそれぞれ本発明の実施例のパターン形成工程断面図、第8図、第9図は従来のパターン形成工程断面図である。

1……基板、2……ポジレジスト、20……露光部、4……マスク、5……紫外光、200……被処理層、2A……レジストパターン。

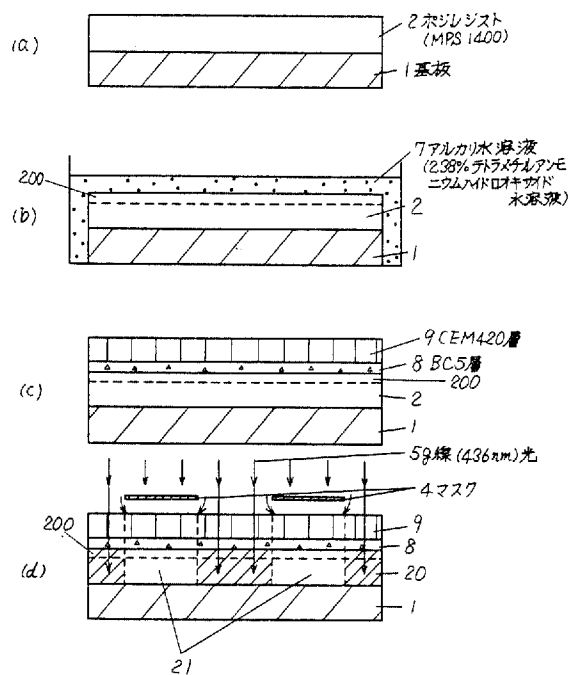
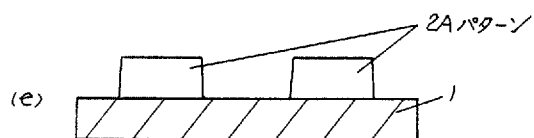
第 1 题



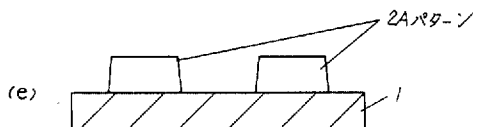
第 2 图



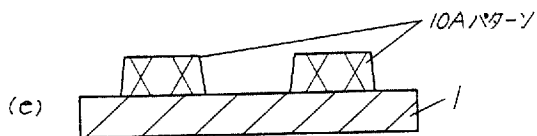
第 3 题

第 2 ☒

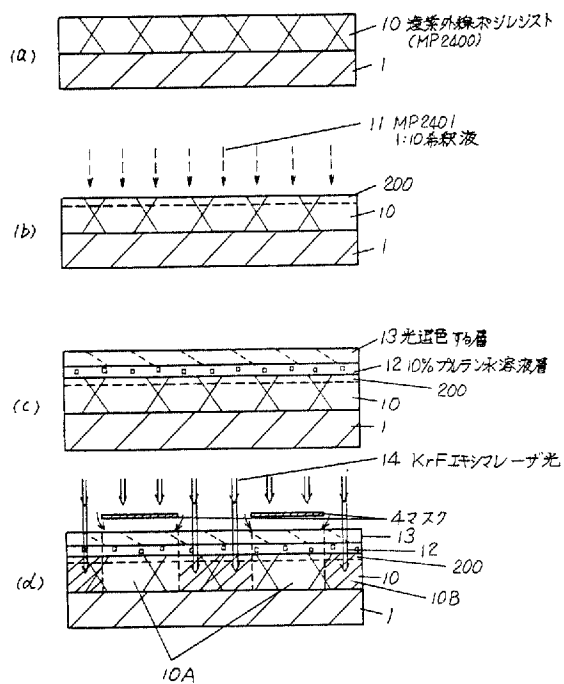
第 3 図



第 4 図

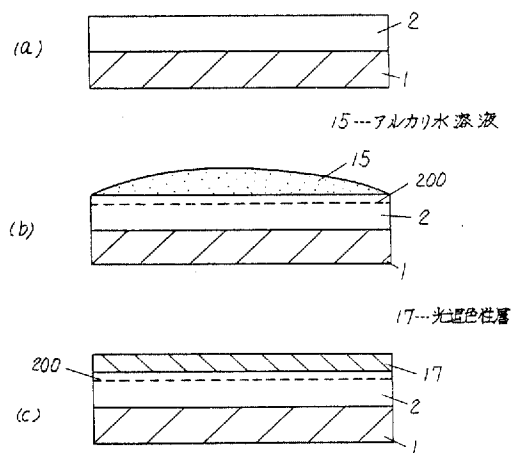


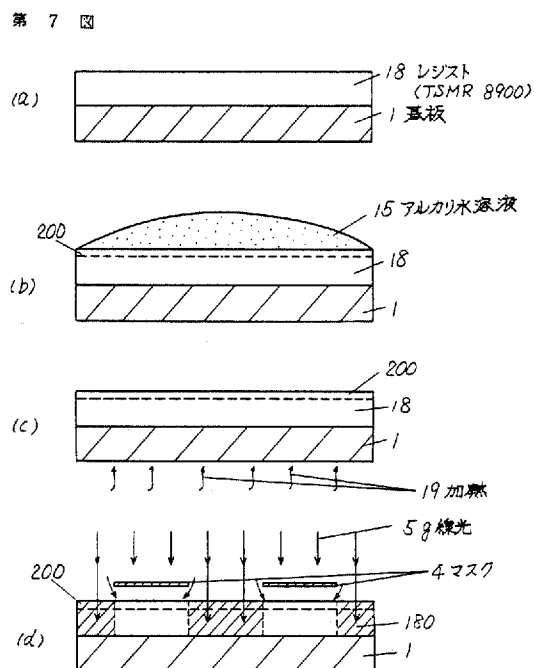
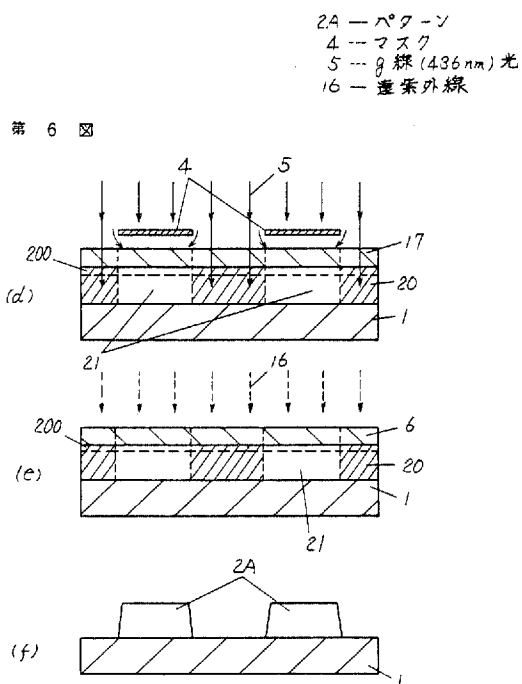
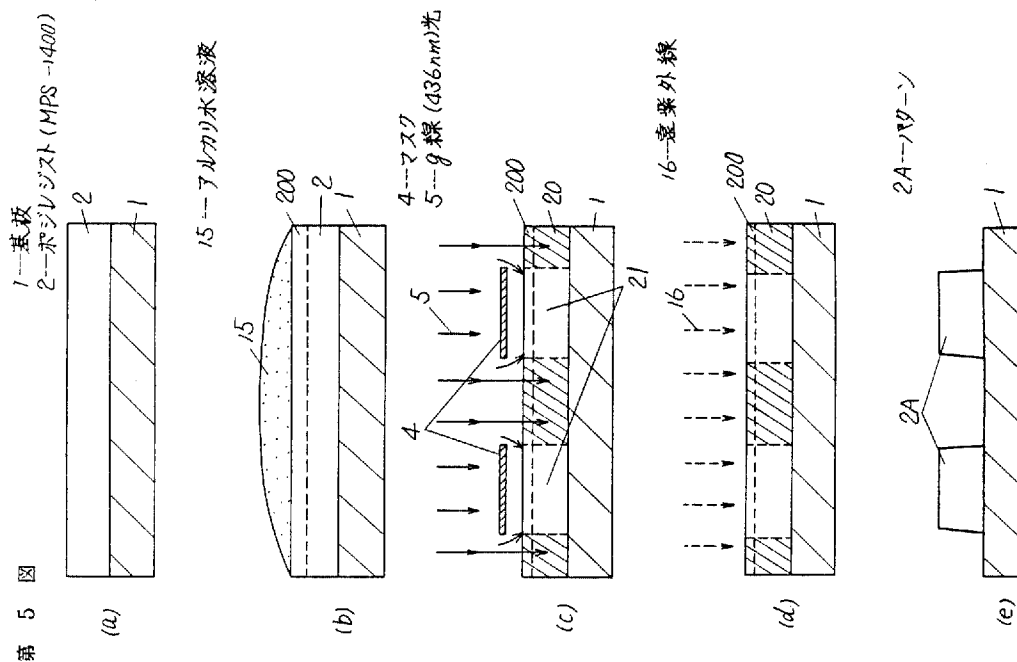
第 4 図



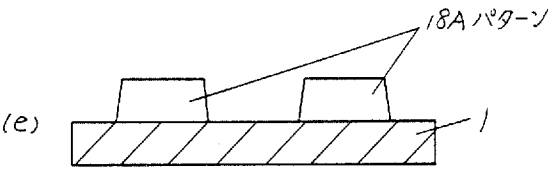
1 --- 基板  
2 --- ホソレジスト (HPS-1400)

第 6 図

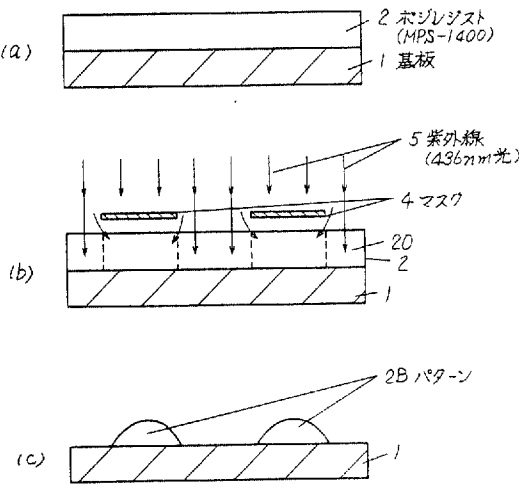




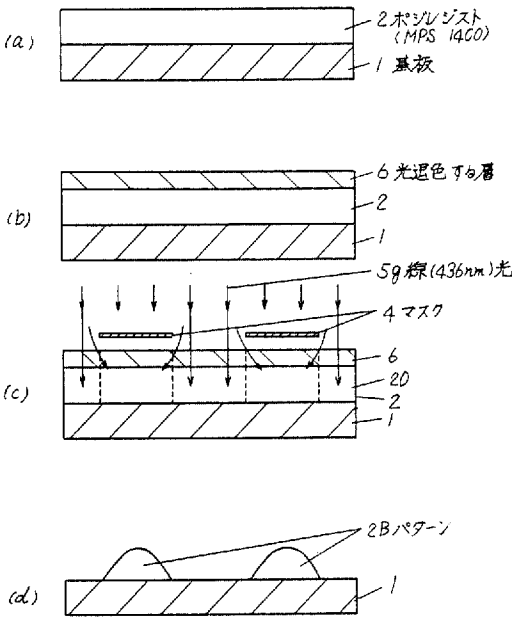
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

G 03 F 7/30  
H 01 L 21/027

7267-2H

優先権主張

⑫昭63(1988)1月8日⑬日本(J P)⑭特願 昭63-2871

⑫昭63(1988)1月8日⑬日本(J P)⑭特願 昭63-2872

⑫昭63(1988)6月29日⑬日本(J P)⑭特願 昭63-161652